

CELL OF SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL, METHOD FOR MANUFACTURING IT, AND FUEL CELL

Publication number: JP2003045446

Publication date: 2003-02-14

Inventor: YAMASHITA SHOJI; NISHIHARA MASAHIKO

Applicant: KYOCERA CORP

Classification:

- International: H01M4/86; H01M4/88; H01M8/02; H01M8/12;
H01M4/86; H01M4/88; H01M8/02; H01M8/12; (IPC1-7):
H01M8/02; H01M4/86; H01M4/88; H01M8/12

- European:

Application number: JP20010229695 20010730

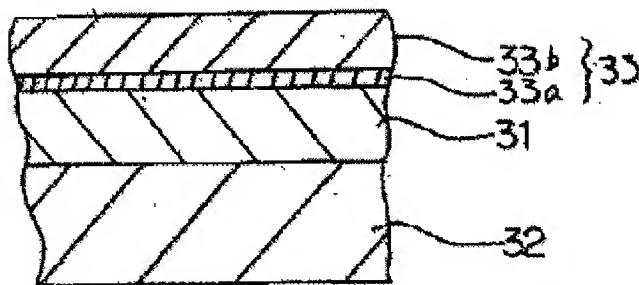
Priority number(s): JP20010229695 20010730

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2003045446

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cell of a solid electrolyte fuel cell capable of solidifying the junction boundary between a first fuel electrode and a second fuel electrode, effectively preventing the first fuel electrode from being peeled off from a solid electrolyte, and maintaining high power generating capability for a long time, and a method for manufacturing it as well as the fuel cell.

SOLUTION: This cell is equipped with a first fuel electrode 33a formed by a fuel electrode 33 simultaneously baked on the surface of the solid electrolyte 31 and the second fuel electrode 33b formed by baking it on the surface of the first fuel electrode 33a. Ceramic particles 41, 43 exist in the first fuel electrode 33a and the second fuel electrode 33b, and filmy and/or fine ceramic particles 47, 48 are deposited on the surface of iron group metallic particles 45, 46 forming the first fuel electrode 33a and the second fuel electrode 33b.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-45446

(P2003-45446A)

(43)公開日 平成15年2月14日 (2003.2.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト ⁸ (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	E 5 H 0 1 8
4/86		4/86	T 5 H 0 2 6
4/88		4/88	T
8/12		8/12	

審査請求 未請求 請求項の数7 O.L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願2001-229695(P2001-229695)	(71)出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地
(22)出願日	平成13年7月30日 (2001.7.30)	(72)発明者	山下 祥二 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

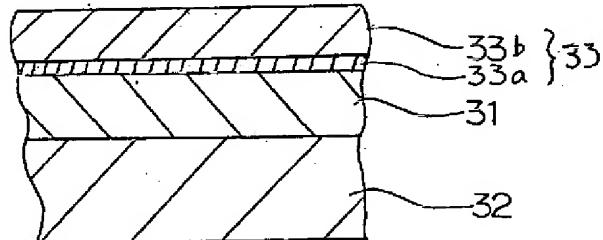
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解質型燃料電池セル及びその製法並びに燃料電池

(57)【要約】

【課題】第1燃料極と第2燃料極間の接合界面を強固にできるとともに、第1燃料極の固体電解質からの剥離を有効に防止でき、高い発電能力を長期間維持できる固体電解質型燃料電池セル及びその製法並びに燃料電池を提供する。

【解決手段】燃料極33が固体電解質31表面に同時焼成して形成された第1燃料極33aと、該第1燃料極33aの表面に焼き付けて形成された第2燃料極33bとを具備するとともに、第1燃料極33a及び第2燃料極33bにセラミック粒子41、43が存在するとともに、第1燃料極33a及び第2燃料極33bを形成している鉄族金属粒子45、46の表面に、膜状及び/又は微粒子状の微粒セラミック粒子47、48が析出している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】固体電解質の片面に燃料極、他方の面に空気極を形成してなる固体電解質型燃料電池セルであつて、前記燃料極が前記固体電解質表面に同時焼成して形成された第1燃料極と、該第1燃料極の表面に焼き付けて形成された第2燃料極とを具備するとともに、前記第1燃料極及び前記第2燃料極にセラミック粒子が存在し、かつ、前記第1燃料極及び前記第2燃料極を構成する鉄族金属粒子又は鉄族金属酸化物粒子の表面に、膜状及び／又は微粒子状の微粒セラミック粒子が析出していることを特徴とする固体電解質型燃料電池セル。

【請求項2】第2燃料極を構成する鉄族金属粒子又は鉄族金属酸化物粒子の平均粒径が、第1燃料極における鉄族金属粒子又は鉄族金属酸化物粒子の平均粒径よりも大きいことを特徴とする請求項1記載の固体電解質型燃料電池セル。

【請求項3】第1燃料極の微粒セラミック粒子は、主として固体電解質側に存在し、第2燃料極の微粒セラミック粒子は、主として前記第1燃料極側に存在することを特徴とする請求項1又は2記載の固体電解質型燃料電池セル。

【請求項4】第1燃料極の微粒セラミック粒子が固体電解質表面に接合し、第2燃料極の微粒セラミック粒子が、前記第1燃料極中のセラミック粒子に接合していることを特徴とする請求項1乃至3のうちいずれかに記載の固体電解質型燃料電池セル。

【請求項5】外径が10mm以下の円筒状であることを特徴とする請求項1乃至4のうちいずれかに記載の固体電解質型燃料電池セル。

【請求項6】固体電解質成形体の片面に第1燃料極成形体、他方の面に空気極成形体が形成された積層体を焼成する工程と、第1燃料極の表面に第2燃料極成形体を形成して焼き付ける工程とを具備する固体電解質型燃料電池セルの製法であつて、前記第1燃料極成形体及び前記第2燃料極成形体が、鉄族金属粉末又は鉄族金属酸化物粉末と、セラミック粉末と、有機金属塗を含有することを特徴とする固体電解質型燃料電池セルの製法。

【請求項7】反応容器内に、請求項1乃至5のうちいずれかに記載の固体電解質型燃料電池セルを複数収容することを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体電解質型燃料電池セル及びその製法並びに燃料電池に関し、特に、空気極の表面に、固体電解質、燃料極を順次積層してなり、空気極、固体電解質、第1燃料極が同時に焼結された固体電解質型燃料電池セル及びその製法並びに燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来技術】従来より、固体電解質型燃料電池はその作

動温度が900～1050°Cと高温であるため発電効率が高く、第3世代の発電システムとして期待されている。

【0003】一般に固体電解質型燃料電池セルには、円筒型と平板型が知られている。平板型燃料電池セルは、発電の単位体積当たり出力密度は高いという特徴を有するが、実用化に関してはガスシール不完全性やセル内の温度分布の不均一性などの問題がある。それに対して、円筒型燃料電池セルでは、出力密度は低いものの、セルの機械的強度が高く、またセル内の温度の均一性が保てるという特徴がある。両形状の固体電解質型燃料電池セルとも、それぞれの特徴を生かして積極的に研究開発が進められている。

【0004】円筒型燃料電池セルは、図5に示すように開気孔率30～40%程度のLaMnO₃系材料からなる多孔性の空気極支持管2を形成し、その表面にY₂O₃安定化ZrO₂からなる固体電解質3を形成し、さらにこの表面に多孔性のNi-ジルコニアの燃料極4を形成して構成されている。

【0005】燃料電池のモジュールにおいては、各単セルはLaCrO₃系の集電体（インタークネクタ）5を介して接続される。発電は、空気極支持管2内部に空気（酸素）6を、外部に燃料（水素）7を流し、1000～1050°Cの温度で行われる。

【0006】上記のような燃料電池セルを製造する方法としては、近年ではセルの製造工程を簡略化し且つ製造コストを低減するために、各構成材料のうち少なくとも2つを同時焼成する、いわゆる共焼結法が提案されている。この共焼結法は、例えば、円筒状の空気極成形体に固体電解質成形体及び集電体成形体をロール状に巻き付けて同時焼成を行い、その後固体電解質表面に燃料極を形成する方法である。またプロセス簡略化のために、固体電解質成形体の表面にさらに燃料極成形体を積層して、同時焼成する共焼結法も提案されている。

【0007】この共焼結法は非常に簡単なプロセスで製造工程数も少なく、セルの製造時の歩留まり向上、コスト低減に有利である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】燃料極は金属粒子を主成分とし、他のセラミックスからなる空気極、固体電解質、集電体とは熱膨張係数が大きく異なるため、空気極成形体に、固体電解質成形体、集電体成形体および燃料極成形体を積層して、同時焼成する場合には、燃料極成形体の厚みを薄くしなければ剥離やクラックが発生するため、その厚みは20μm以下とされていたが、このような20μm以下の厚さの燃料極では電気抵抗が高く、発生した電流を効率良く集電することができず、結果として発電効率が低下するという問題があった。

【0009】このような問題を解決するため、本出願人は、先に、空気極の表面に、固体電解質、第1燃料極、

第2燃料極を順次積層してなり、空気極、固体電解質、第1燃料極を同時焼成し、第2燃料極を第1燃料極の表面に焼き付けて形成した固体電解質型燃料電池セルを提案した。

【0010】ここでは、第1燃料極は、金属粉末（あるいは金属酸化物粉末）とセラミック粉末を含むシート状の第1燃料極成形体を固体電解質成形体に積層し、空気極、固体電解質、集電体との同時焼成によって形成し、この第1燃料極の表面に、金属粉末（あるいは金属酸化物粉末）とセラミック粉末、さらにセラミックを構成する元素を含む有機金属塩からなるペーストを塗布し、焼き付けることによって第2燃料極を形成していた。

【0011】このような固体電解質型燃料電池セルでは、固体電解質を構成する ZrO_2 膜と高温焼結により強固に結合されている第1燃料極内部の ZrO_2 粒子の表面に、より微粒でサブミクロンレベルの ZrO_2 微粒子を付着堆積させ焼結（焼き付け）され、第2燃料極の下層部に存在する ZrO_2 微粒子が第1燃料極の ZrO_2 粒子と結合一体化し、強固な界面を形成できる。

【0012】しかしながら、同時焼成して形成された第1燃料極と、固体電解質との接合強度が未だ低いという問題があった。これにより、長期間連続して発電すると、固体電解質から第1燃料極の剥離が発生し易いという問題があった。特に、近年、直徑が10mm以下の小径の円筒状セルが用いられるようになっているが、このような小径のセルでは曲率が大きいために、第1、第2燃料極に過大な応力が発生し易く、長期間の発電により第1、第2燃料極が剥離し易くなるという問題があった。

【0013】本発明は、第1燃料極と第2燃料極間の接合界面を強固にできるとともに、第1燃料極の固体電解質からの剥離を有効に防止でき、高い発電能力を長期間維持できる固体電解質型燃料電池セル及びその製法並びに燃料電池を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明の固体電解質型燃料電池セルは、固体電解質の片面に燃料極、他方の面に空気極を形成してなる固体電解質型燃料電池セルであって、前記燃料極が前記固体電解質表面に同時焼成して形成された第1燃料極と、該第1燃料極の表面に焼き付けて形成された第2燃料極とを具備するとともに、前記第1燃料極及び前記第2燃料極にはセラミック粒子が存在し、かつ、前記第1燃料極及び前記第2燃料極を構成する鉄族金属粒子又は鉄族金属酸化物粒子の表面に、膜状及び/又は微粒子状の微粒セラミック粒子が析出していることを特徴とする。

【0015】このような固体電解質型燃料電池では、第1燃料極の微粒セラミック粒子は、主として固体電解質側に存在し、第2燃料極の微粒セラミック粒子は、主として第1燃料極側に存在するが、例えば、第2燃料極を

構成する鉄族金属粒子又は鉄族金属酸化物粒子の表面に存在する、膜状及び/又は微粒子状の ZrO_2 粒子（微粒セラミック粒子）が、第1燃料極内部の ZrO_2 粒子（セラミック粒子）の表面に結合一体化し、強固な界面を形成でき、第2燃料極の第1燃料極への接合強度を向上できるとともに、例えば、第1燃料極を構成する鉄族金属粒子又は鉄族金属酸化物粒子の表面に存在する、膜状及び/又は微粒子状の ZrO_2 粒子（微粒セラミック粒子）が、固体電解質内部の ZrO_2 粒子の表面に結合一体化し、強固な界面を形成でき、第1燃料極の固体電解質への接合強度を向上でき、高い発電能力を長期間維持できる。

【0016】また、本発明では、第2燃料極を構成する鉄族金属粒子又は鉄族金属酸化物粒子の平均粒径は、第1燃料極を構成する鉄族金属粒子又は鉄族金属酸化物粒子の平均粒径よりも大きいことが望ましい。このような構成によれば、第1燃料極を構成する鉄族金属粒子又は鉄族金属酸化物粒子は微粒子なため3重点を形成する反応場を十分確保でき、一方、第2燃料極を構成する鉄族金属粒子又は鉄族金属酸化物粒子は粗粒子なため、多孔質構造を確保でき、集電作用に加え、電極反応に必要な還元及び生成する水蒸気ガスの通気性をも十分確保することができる。

【0017】さらに、本発明の固体電解質型燃料電池セルは、外径が10mm以下の円筒状であることが望ましい。このような小径のセルでは、曲率が大きいために、第1燃料極、第2燃料極に過大な応力が発生し易く、製造時における製造歩留まりが低下したり、長期間の発電により第1燃料極、第2燃料極が剥離し易くなる傾向があるため、本発明の固体電解質型燃料電池セルを用いる意義が大きい。

【0018】また、本発明の固体電解質型燃料電池セルの製法は、固体電解質成形体（仮焼体も含む）の片面に第1燃料極成形体、他方の面に空気極成形体（仮焼体も含む）が形成された積層体を焼成する工程と、第1燃料極の表面に第2燃料極成形体を形成して焼き付ける工程とを具備する固体電解質型燃料電池セルの製法であって、前記第1燃料極成形体及び前記第2燃料極成形体が、鉄族金属粉末又は鉄族金属酸化物粉末と、セラミック粉末と、有機金属塩を含有する方法である。

【0019】例えば、 Zr と Y の有機金属塩を用いることにより、この有機金属塩が第1燃料極成形体を形成する段階で固体電解質側に沈降し、ここで鉄族金属粒子又は鉄族金属酸化物粒子の表面に、膜状及び/又は微粒子状の YSZ （微粒セラミック粒子）が析出し、この YSZ が固体電解質の YSZ と結合一体化する。同様に、有機金属塩が第2燃料極成形体を形成する段階で第1燃料極側に沈降し、ここで鉄族金属粒子又は鉄族金属酸化物粒子の表面に、膜状及び/又は微粒子状の YSZ （微粒セラミック粒子）が析出し、この YSZ が第1燃料極の

YSZ (セラミック粒子) と結合一体化し、本発明の固体電解質型燃料電池セルを得ることができる。

【0020】本発明の燃料電池は、反応容器内に、上記した固体電解質型燃料電池セルを複数収容してなるものである。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の固体電解質型燃料電池セルは、図1に示すように固体電解質31の内面に円筒状の空気極32、外面に燃料極33を形成してセル本体34が形成されており、空気極32には集電体（インタークネクタ）35が電気的に接続されている。

【0022】即ち、固体電解質31の一部に切欠部36が形成され、固体電解質31の内面に形成されている空気極32の一部が露出しており、この露出面37及び切欠部36近傍の固体電解質31の表面が集電体35により被覆され、集電体35が、固体電解質31の両端部表面及び固体電解質31の切欠部36から露出した空気極32の表面に接合されている。

【0023】空気極32と電気的に接続する集電体35は、セル本体34の外面に形成され、連続する円弧面状に形成された固体電解質31の両端部表面と露出面37を覆うように形成されており、燃料極33とは電気的に接続されていない。

【0024】そして、本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、図2に示すように、燃料極33が、固体電解質31、空気極32、集電体35と同時焼成により形成された第1燃料極33aと、この第1燃料極33aの表面に焼き付けて形成された第2燃料極33bとから構成されている。これらの第1燃料極33aと第2燃料極33b中には、図3に示すように、セラミック粒子41、43と、鉄族金属粒子45、46表面に膜状及び／又は微粒子状の微粒セラミック粒子47、48が析出している。

【0025】この膜状及び／又は微粒子状の微粒セラミック粒子47、48としては、固体電解質31を形成するZrO₂系材料との接合から考えて、Y₂O₃を含有するZrO₂ (YSZ) が望ましい。また、固体電解質31との接合強度向上等の点から添加されるセラミック粒子41、43は、Y₂O₃を含有するZrO₂ (YSZ) が望ましい。鉄族金属粒子45、46としては、Fe、Co、Ni等があるが、このうちNiが望ましい。

【0026】尚、鉄族金属粒子45、46の代わりに鉄族金属酸化物粒子を用いても良い。この場合には、第2燃料極33bの焼き付け後における還元処理、或いは発電する際に還元雰囲気に晒されることにより、金属粒子となる。

【0027】第2燃料極33bの鉄族金属粒子46の平均粒径は第1燃料極33aの鉄族金属粒子45の平均粒径よりも大きくなっている。これにより、第1燃料極33aでは金属粒子45の反応サイト数という観点から金

属粒子45の反応サイト数を十分に形成することができる。一方、第2燃料極33bの金属粒子46の平均粒径が第1燃料極33aよりも大きいため、集電能を良好にできるとともに、反応に預かるガスのみだけでなく、反応によって生成したガスの透過性を良好に保つことができる。

【0028】第1燃料極33aの微粒セラミック粒子47は、主として固体電解質31表面側に存在し、第2燃料極33bの微粒セラミック粒子48は、主として第1燃料極33a表面側に存在している。

【0029】第1燃料極33aの鉄族金属粒子45の表面に存在する微粒セラミック粒子47は、固体電解質31を構成するYSZ粒子49表面に接合し、第2燃料極33bの鉄族金属粒子46の表面に存在する微粒セラミック粒子48は、第1燃料極33a中のセラミック粒子41に接合している。本発明では、セラミック粒子41、43は粒径が1μm以上として、微粒セラミック粒子47、48は粒径が0.5μmとして存在する。

【0030】本発明の固体電解質型燃料電池セルは、外径が10mm以下の円筒状とされている。このような小径のセルでは曲率が大きいため、成形時や焼成時に内部応力が発生し易く、第1燃料極33a、第2燃料極33bが剥離し易い傾向があるため、本発明を用いる意義が大きい。外径が5mm以下の場合が最も効果的である。尚、本発明でいうセルの外径とは、セルの最大外径である。

【0031】固体電解質31は、例えば3～15モル%のY₂O₃含有した部分安定化あるいは安定化ZrO₂が用いられる。また、空気極32としては、例えば、LaをCa又はSrで10～30原子%、Yで5～20原子%置換したLaMnO₃が用いられ、集電体35としては、例えば、CrをMgで10～30原子%置換したLaCrO₃が用いられる。

【0032】第1燃料極33a及び第2燃料極33bとしては、50～80重量%Niを含むZrO₂ (Y₂O₃含有) サーメットが好適に用いられる。

【0033】固体電解質31、空気極32、集電体35、第1燃料極33a及び第2燃料極33bとしては、上記例に限定されるものではなく、公知材料を用いても良い。

【0034】以上のように構成された固体電解質型燃料電池セルの製法は、まず、円筒状の空気極成形体を形成する。この円筒状の空気極成形体は、例えば所定の調合組成に従いLa₂O₃、Y₂O₃、CaCO₃及びMn₂O₃の素原料を秤量、混合する。

【0035】この後、例えば、1500℃程度の温度で2～10時間仮焼し、その後4～8μmの粒度に粉碎調製する。調製した粉体に、バインダーを混合、混練し押出成形法により円筒状の空気極成形体を作製し、さらに脱バインダー処理し、1200～1250℃で仮焼を行

うことで円筒状の空気極仮焼体を作製する。

【0036】次に、固体電解質成形体を貼り付けるためのペーストの作製について説明する。Mn拡散防止層としての機能を有するペーストは、 Y_2O_3 、 CaO の少なくとも一種を含有する ZrO_2 粉末と、YDC粉末(Y_2O_3 を30重量%ドープした CeO_2)とを混合仮焼し、その後粒度調製した上記混合粉末に溶媒としてトルエンを添加し作製する。このペーストを円筒状の空気極仮焼体の表面に塗布してMn拡散防止層の塗布膜を形成した。

【0037】シート状の第1固体電解質成形体として、 Y_2O_3 を含有する ZrO_2 粉末にトルエン、バインダー、市販の分散剤を加えてスラリー化したものをドクターブレード等の方法により、例えば、100～120 μm の厚さに成形したものを用い、円筒状の空気極仮焼体の表面に形成されたMn拡散防止層の塗布膜の表面に、第1固体電解質成形体を貼り付けて仮焼し、空気極仮焼体の表面に第1固体電解質仮焼体を形成する。尚、第1固体電解質成形体を仮焼したが、仮焼しなくても良い。

【0038】次に、シート状の第1燃料極成形体を作製する。まず、例えば、所定比率に調製したNi粉体、 Y_2O_3 を含有する ZrO_2 (YSZ)粉末に、トルエン、 Zr 、Yを含む有機金属塩溶液を加えてスラリー化したものを準備する。

【0039】前記第1固体電解質成形体の作製と同様、成形し、例えば、厚さ15 μm のシート状の第2固体電解質成形体を成形、乾燥する。この第2固体電解質成形体上に上記スラリーを印刷、乾燥した後、第1固体電解質仮焼体上に、第1燃料極成形体が形成された第2固体電解質成形体を、第1固体電解質仮焼体に第2固体電解質成形体が当接するように巻き付け、積層する。第1燃料極のスラリー塗布により、有機金属塩が第2固体電解質成形体側に沈降する。

【0040】次に、固体電解質成形体の調製同様、100～120 μm の厚さに成形した集電体成形体を所定箇所に貼り付ける。

【0041】この後、円筒状空気極仮焼体、Mn拡散防止層の塗布膜、第1固体電解質仮焼体、第2固体電解質成形体、第1燃料極成形体及び集電体成形体の積層体は、例えば、大気中1400～1550°Cの温度で、4層同時に共焼成される。

【0042】次に、第2燃料極ペーストを作製する。所定比率に調製したNi粉体、 Y_2O_3 を含有する ZrO_2 (YSZ)粉末、 Zr 及びYの有機金属塩に、トルエンを加えてスラリー化したものを準備する。

【0043】第2燃料極は、空気極、固体電解質、第1燃料極及び集電体を共焼結させた後に、第1燃料極の表面に第2燃料極のスラリーを塗布印刷し、乾燥して第2燃料極成形体を作製し、大気雰囲気下において1400°C以下で熱処理(焼き付け)することにより行う。第2

燃料極のスラリー塗布印刷により、有機金属塩が第1燃料極側に沈降する。

【0044】このように作製した第2燃料極は、膜の表面状態が優れ、また下地の第1燃料極との界面の接合状態も良好である。集電機能と併せ、部材間との構造的な安定性を図れるように第2燃料極を構成するYSZの混在、混在比率の制御を行っているので、界面剥離、膜内部のクラック生成に伴う分極、実抵抗の増大を阻止でき、単セルで得た初期の高い出力密度を良好に集電でき、長時間にわたって維持できる。

【0045】尚、上記例では円筒状の固体電解質型燃料電池セルにおいて説明したが、平板型燃料電池セルであっても良い。

【0046】さらに、上記例では、空気極仮焼体、第1固体電解質仮焼体を形成した例について説明したが、これらが、空気極成形体、第1固体電解質成形体であっても良い。

【0047】本発明の燃料電池は、例えば、図4に示すように、反応容器51内に、酸素含有ガス室仕切板53、燃焼室仕切板55、燃料ガス室仕切板57を用いて酸素含有ガス室A、燃焼室B、反応室C、燃料ガス室Dが形成されている。反応容器51内には、上記した複数の有底筒状の固体電解質型燃料電池セル59が収容されており、これらの固体電解質型燃料電池セル59は、燃焼室仕切板55に形成されたセル挿入孔60に挿入固定されており、その開口部61は燃焼室仕切板55から燃焼室B内に突出しており、その内部には酸素含有ガス室仕切板53に固定された酸素含有ガス導入管63の一端が挿入されている。燃焼室仕切板55には、余剰の未反応燃料ガスを反応室Cから燃焼室Bに排出するため、複数の排気孔64が形成されており、燃料ガス室仕切板57には、燃料ガス室Dから反応室C内に供給するための供給孔が形成されている。

【0048】また、反応容器51には、例えば水素からなる燃料ガスを導入する燃料ガス導入口65、例えば、空気を導入する酸素含有ガス導入口67、燃焼室B内で燃焼したガスを排出するための排気口69が形成されている。

【0049】このような固体電解質型燃料電池は、酸素含有ガス室Aからの酸素含有ガス、例えば空気を、酸素含有ガス導入管63を介して固体電解質型燃料電池セル59内にそれぞれ供給し、かつ、燃料ガス室Dからの燃料ガスを複数の固体電解質型燃料電池セル59間に供給し、反応室Cにて反応させ発電し、余剰の空気と未反応燃料ガスを燃焼室Bにて燃させ、燃焼したガスが排気口69から外部に排出される。

【0050】尚、本発明の燃料電池は、上記した図4の燃料電池に限定されるものではなく、反応容器内に、上記した燃料電池セルを複数収容していれば良い。

【0051】

【実施例】円筒状の固体電解質型燃料電池セルを共焼結法により作製するため、まず円筒状の空気極仮焼体を以下の手順で作製した。市販の純度99.9%以上のLa₂O₃、Y₂O₃、CaCO₃、Mn₂O₃を出発原料として、1500°Cで仮焼し、(La_{0.56}Y_{0.14}Ca_{0.3})_{0.97}MnO₃を作製し、その後、4μmの粒度に粉碎調整し、これを用いて、外径の異なる円筒形状の支持管を押出成形後、1250°Cの条件で脱バイ、仮焼し、空気極仮焼体を作製した。

【0052】次に、Y₂O₃を8モル%の割合で含有する平均粒径が1~2μmのZrO₂粉末を用いてスラリーを調製し、ドクターブレード法により厚さ100μmと厚さ15μmの第1及び2固体電解質成形体としてのシートを作製した。

【0053】次に、第1燃料極成形体の作製について説明する。平均粒径が0.5~1.5μmのNi粉末に対し、Y₂O₃を8モル%の割合で含有する平均粒径が0.6μmのZrO₂(YSZ)粉末と、Zr、Yのそれぞれの有機金属塩を準備し、Ni/YSZ比率(重量分率)が65/35になるようにYSZの粉末とZr、Yのそれぞれの有機金属塩を調合し、スラリーを作製した。

【0054】その後、調製したスラリーを第2固体電解質成形体上に、30μmの厚さになるように全面に印刷し、その後乾燥し、第1燃料極成形体を第2固体電解質成形体上に形成した。

【0055】一方、第2燃料極成形体用のスラリーは、平均粒径が5~10μmのNi粉末に対し、Y₂O₃を8モル%の割合で含有する平均粒径が0.6μmのZrO₂(YSZ)粉末、及びZr、Yのそれぞれの有機金属塩を準備し、Ni/YSZ比率(重量分率)が72/28になるように調合・混合し、スラリーを作製した。

【0056】次に、市販の純度99.9%以上のLa₂O₃、Cr₂O₃、MgOを出発原料として、これをLa(Mg_{0.3}Cr_{0.7})_{0.97}O₃の組成になるように秤量混合した後1500°Cで3時間仮焼粉碎し、この固溶体粉末を用いてスラリーを調製し、ドクターブレード法により厚さ100μmの集電体成形体を作製した。

【0057】Mn拡散防止層のペーストは、Y₂O₃を8mol%含有するZrO₂粉末(8YSZ)と組成式(CeO₂)_{0.7}(Y₂O₃)_{0.3}で表わされるYD

C粉末とを8YSZ:YDC=1:9(重量分率)になるように混合し、この混合粉末に溶媒としてトルエンを添加し作製した。

【0058】まず、前記空気極仮焼体に、Mn拡散防止層のペーストを塗布し、この塗布膜に、前記第1固体電解質成形体を、その両端部が開口するようにロール状に巻き付け1150°Cで5時間の条件で仮焼した。仮焼後、第1固体電解質仮焼体の両端部間を空気極仮焼体を露出させるように円弧面状に研磨した。

【0059】次に、第1固体電解質仮焼体表面に、第2燃料極成形体が形成された第2固体電解質成形体を、第1固体電解質仮焼体と第2固体電解質成形体が当接するように積層し、乾燥した後、上記研磨面に集電体成形体を貼り付け、その後、大気中1550°Cで3時間の条件で焼成を行い、共焼結体を50本作製した。

【0060】この共焼結体の第1燃料極の表面に、第2燃料極をメッシュ製版を用いて印刷し、その後大気雰囲気下1400°C、1時間の条件で熱処理して焼付けを行い、最大外径が4~15mmのセルを作製した。

【0061】作製されたセルの第1、第2燃料極中のNiO粒子の平均粒径を求めた。作製した第2燃料極の評価は、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、端部の剥離有無の状況からセル50本中の良品本数を算出し、製造歩留まりとして表1に記載した。

【0062】また、良好に作製されたセル10本を用いて1000°Cでセルの内側に空気を、外側に水素を流し、出力値が安定した際の初期値と、100時間保持後でそれぞれの性能を測定評価し、100時間経過後に初期値の2/3以下に低下したセル本数を算出し、良品数を記載した。尚、表中の出力密度はセル10本の平均値である。これらの測定結果を表1に示す。尚、有機金属塩を用いて作製された第1、第2燃料極を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、NiO粒子の表面に微粒子状の微粒セラミック粒子が存在していた。これらの微粒セラミック粒子は、第1、第2燃料極の下層に主に存在していた。一方、有機金属塩を用いないで作製された第1、第2燃料極中には、NiO粒子の表面には微粒セラミック粒子は存在していなかった。

【0063】

【表1】

試料 No.	セル 外径 mm	スラリー				NiO粒子 第1燃料極	平均粒径 μm 第2燃料極	歩留まり 50本	出力密度 W/cm ² 初期値	100時間後 W/cm ² 100時間後	100時間後 歩留まり 10本						
		第1燃料極		第2燃料極													
		有機金属塩 有無	Ni粒径 μm	有機金属塩 有無	Ni粒径 μm												
*1	15	無	0.8	有	5	7	10	47	0.35	0.25	6						
2	12	有	1	有	5	4	10	50	0.38	0.36	10						
3	10	有	0.8	有	5	3	10	50	0.4	0.38	10						
4	10	有	0.5	有	5	2	10	49	0.41	0.4	10						
*5	10	無	0.8	有	5	7	10	47	0.34	0.23	5						
6	6	有	0.8	有	7	3	10	48	0.4	0.36	10						
7	4	有	0.8	有	10	3	15	47	0.39	0.36	10						
8	4	有	1.5	有	10	3	15	48	0.35	0.34	10						
*9	4	無	0.8	有	5	7	10	47	0.32	0.2	4						
*10	4	有	0.8	無	5	3	15	35	0.39	0.22	4						

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0064】表1より、本発明の試料では、外径が10mmよりも小さくなり、曲率が大きくなった場合においても、第1及び第2燃料極それぞれに有機金属塩を添加することによって、第1燃料極と第2燃料極の界面が強固に接合するとともに、第1燃料極と固体電解質との接合強度を向上でき、セルの製造時における歩留まりを向上できるとともに、出力密度の初期値が高く、しかも100時間経過後においても殆ど出力密度は低下せず、出力密度が初期値の2/3以下に低下したセルはなく、高い出力密度を長期間維持できることが判る。

【0065】これに対して、第1燃料極のスラリー中に有機金属塩を添加しなかった試料No. 1、5、9では、製造歩留まりは良好であるものの、初期における出力密度が低く、100時間経過後において、出力密度が2/3以下に低下したセル本数が多かった。特にセル外径が小さくなる程、不良が多くなることが判る。この出力密度が減少したセルをSEMで観察したところ、第1燃料極が固体電解質から一部剥離している箇所が見られた。

【0066】また、第2燃料極のスラリー中に有機金属塩を添加しなかった試料No. 10では、製造歩留まりが悪く、100時間経過後の出力密度の低下率も大きかった。

【0067】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明の固体電解質型燃料電池セルでは、第2燃料極を形成している鉄族金属粒子又は鉄族金属酸化物粒子の表面に存在する、膜状及び/又は微粒子状の微粒セラミック粒子が、第1燃料極内部のセラミック粒子の表面に結合一体化し、強固な界面を形成でき、第2燃料極の第1燃料極への接合強

度を向上できるとともに、第1燃料極を形成している鉄族金属粒子又は鉄族金属酸化物粒子の表面に存在する、膜状及び/又は微粒子状の微粒セラミック粒子が、固体電解質内部の ZrO_2 粒子の表面に結合一体化し、強固な界面を形成でき、第1燃料極の固体電解質への接合強度を向上でき、長期間高い発電能力を有する固体電解質型燃料電池セルを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の円筒状の固体電解質型燃料電池セルを示す断面図である。

【図2】図1の燃料極及びその近傍を拡大して示す断面図である。

【図3】図1の燃料極の一部を拡大して示す説明図である。

【図4】本発明の燃料電池を示す説明図である。

【図5】従来の円筒状の固体電解質型燃料電池セルを示す斜視図である。

【符号の説明】

31 . . . 固体電解質

32 . . . 空気極

33 . . . 燃料極

33a . . . 第1燃料極

33b . . . 第2燃料極

35 . . . 集電体

41 . . . 第1燃料極のセラミック粒子

43 . . . 第2燃料極のセラミック粒子

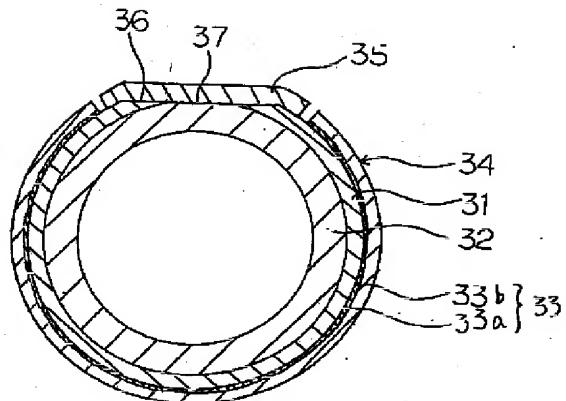
45 . . . 第1燃料極の鉄族金属粒子

46 . . . 第2燃料極の鉄族金属粒子

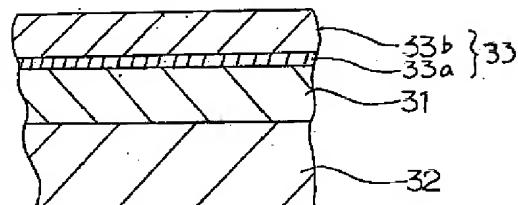
47 . . . 第1燃料極の微粒セラミック粒子

48 . . . 第2燃料極の微粒セラミック粒子

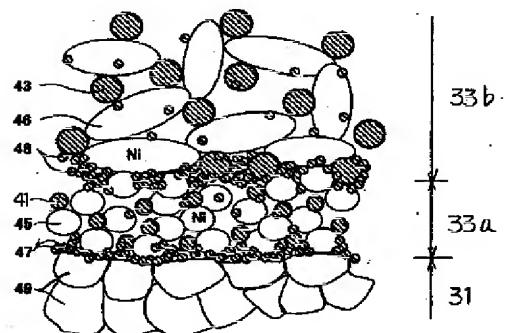
【図1】



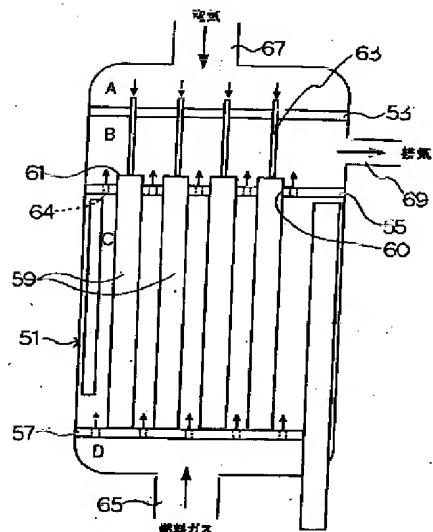
【図2】



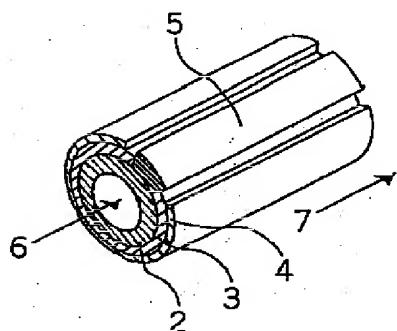
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB01 BB06
 BB08 BB12 CC03 CC06 DD08
 EE02 EE11 EE12 EE16 HH01
 5H026 AA06 BB01 CV02 CX04 CX10
 EE02 EE11 EE12 EE17 HH01